

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局(43) 国際公開日
2005 年 9 月 29 日 (29.09.2005)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2005/090369 A1

(51) 国際特許分類: C07F 9/145, B01J 31/22, C07C 45/50, 47/02, C07F 15/00, 19/00 // C07B 61/00

(21) 国際出願番号: PCT/JP2005/005162

(22) 国際出願日: 2005 年 3 月 22 日 (22.03.2005)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願2004-083992 2004 年 3 月 23 日 (23.03.2004) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 株式会社クラレ (KURARAY. CO., LTD.) [JP/JP]; 〒7108622 岡山県倉敷市酒津 1 6 2 1 番地 Okayama (JP).

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 辻 智啓 (TSUJI, Tomoaki) [JP/JP]; 〒3140197 茨城県鹿島郡神栖町東和田 3 6 番地 株式会社クラレ内 Ibaraki (JP). 岩崎 秀治 (IWASAKI, Hideharu) [JP/JP]; 〒7100801 岡山県倉敷市酒津 2 0 4 5 番地の 1 株式会社クラレ内 Okayama (JP).

(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

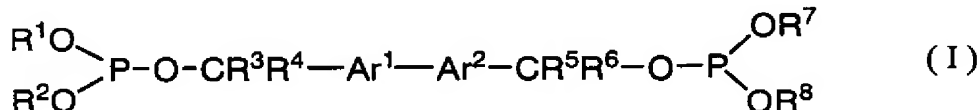
添付公開書類:

— 国際調査報告書

2 文字コード及び他の略語については、定期発行される各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: BISPHOSPHITE AND PROCESS FOR PRODUCING ALDEHYDE COMPOUND WITH THE BISPHOSPHITE

(54) 発明の名称: ビスホスファイトおよび該ビスホスファイトを用いたアルデヒド化合物の製造方法

(57) Abstract: A bisphosphite represented by the following general formula (I): (I) (wherein Ar¹ and Ar² each independently represents optionally substituted arylene; R¹, R², R⁷, and R⁸ each independently represents optionally substituted alkyl, optionally substituted aryl, or optionally substituted heterocyclic group, provided that R¹ and R² or R⁷ and R⁸ may form a ring in cooperation with the oxygen atoms and phosphorus atom bonded to these; and R³, R⁴, R⁵, and R⁶ each independently represents hydrogen or alkyl, provided that the carbon atom having R³ and R⁴ and the carbon atom having R⁵ and R⁶ each is bonded in an ortho position to the Ar¹-Ar² bond); a process for producing an aldehyde compound which comprises using the bisphosphite and a compound of a metal in Groups 8 to 10; and a composition comprising the bisphosphite and a compound of a metal in Groups 8 to 10.

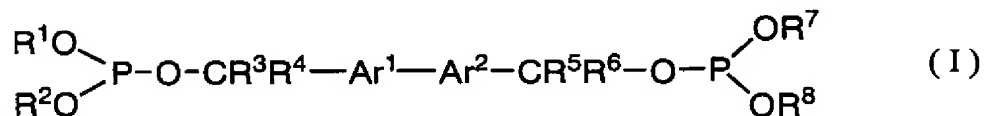
[続葉有]

WO 2005/090369 A1



(57) 要約:

下記一般式(I)



(式中、 Ar^1 および Ar^2 はそれぞれ独立して置換基を有していてもよいアリーレン基を表し、 R^1 、 R^2 、 R^7 および R^8 はそれぞれ独立して、置換基を有していてもよいアルキル基、置換基を有していてもよいアリール基もしくは置換基を有していてもよい複素環基を表すか、または R^1 と R^2 および R^7 と R^8 はそれらが結合する酸素原子およびリン原子と一緒に環を形成してもよく、 R^3 、 R^4 、 R^5 および R^6 はそれぞれ独立して水素原子またはアルキル基を表す。ただし、 R^3 および R^4 を有する炭素原子と R^5 および R^6 を有する炭素原子は、共に Ar^1-Ar^2 結合に対してオルト位に結合する。)で示されるビスホスファイト、該ビスホスファイトおよび第8〜10族金属化合物を用いたアルデヒド化合物の製造方法、並びに該ビスホスファイトおよび第8〜10族金属化合物を含有する組成物を提供する。

明 細 書

ビスホスファイトおよび該ビスホスファイトを用いたアルデヒド化合物の製造方法

技術分野

- [0001] 本発明は、新規なビスホスファイト並びに該ビスホスファイトおよび第8～10族金属化合物を用いたアルデヒド化合物の製造方法に関する。本発明のビスホスファイトは、特にオレフィン性化合物を一酸化炭素および水素によりヒドロホルミル化する反応の触媒の構成成分として有用である。

背景技術

- [0002] 第8～10族金属化合物もしくは第8～10族金属化合物およびリン化合物の存在下、オレフィン性化合物を一酸化炭素および水素と反応させてアルデヒド化合物を製造する方法は「ヒドロホルミル化反応」または「オキシ反応」と称されており、アルデヒド化合物の製造方法として工業的に極めて価値が高いことは広く知られている。

かかるヒドロホルミル化反応には、一般的に、ロジウム化合物もしくはロジウム化合物およびリン化合物が触媒として工業的に使用されている。従来、かかるリン化合物としては、例えばトリブチルホスフィン、トリオクチルホスフィン、トリシクロヘキシルホスフィン、トリフェニルホスフィン、トリ(p-トリル)ホスフィンなどのホスフィン(例えば、特許文献1参照);トリフェニルホスファイト、トリ-n-ブチルホスファイト、トリス(2-tert-ブチル-4-メチルフェニル)ホスファイトなどのモノホスファイト[例えば、非特許文献1および2参照];ビス[3, 3', 5, 5'-テトラ-tert-ブチル(1, 1'-ビフェニル)-2, 2'-ジイル]-1, 2-エチルジホスファイト、ビス[3, 3', 5, 5'-テトラ-tert-ブチル(1, 1'-ビフェニル)-2, 2'-ジイル]-2, 7, 9, 9-テトラメチル-9H-キサンチン-4, 5-ジイルジホスファイト、ビス[3, 3'-ジ-tert-ブチル-5, 5'-ジメトキシ(1, 1'-ビフェニル)-2, 2'-ジイル]-2, 7, 9, 9-テトラメチル-9H-キサンチン-4, 5-ジイルジホスファイトなどのビスホスファイト(例えば、非特許文献3および4参照)などが知られており、これらを用いたヒドロホルミル化反応が開発されてきた。

特許文献1:特開平8-10624号公報

非特許文献1:ザ ジャーナル オブ オーガニック ケミストリー(The Journal of Organic Chemistry)、1969年、34巻、2号、p. 327〜330

非特許文献2:ジャーナル オブ ザ ケミカル ソサエティー、ケミカル コミュニケーションズ(Journal of the Chemical Society, Chemical Communications)、1991年、p. 1096〜1097

非特許文献3:オルガノメタリクス(Organometallics)、1996年、15巻、p. 835〜847

非特許文献4:ヘルベチカ キミカ アクタ(Helvetica Chimica Acta)、2001年、84巻、p. 3269〜3280

発明の開示

発明が解決しようとする課題

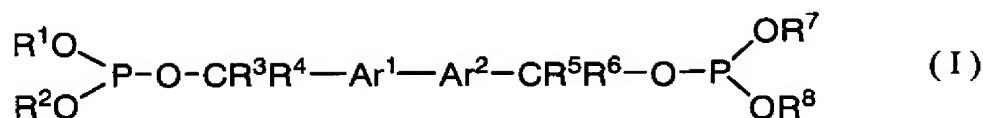
[0003] 上記した従来のロジウム化合物およびリン化合物を用いたヒドロホルミル化反応の場合、高圧・高温下(例えば10MPa・150℃)では反応の進行に伴ない触媒活性種が失活してしまうという問題がある。また、温和な条件下(例えば3MPa・80℃)では、触媒活性が低いなどの問題があり、これを回避するには、ロジウム化合物およびモノホスファイトまたはビスホスファイトなどのリン化合物の使用量を多くしなければならず、製造費が増大するという問題がある。以上より、ヒドロホルミル化反応において使用するリン化合物について、さらなる改良の余地があった。

しかして、本発明の目的は、オレフィン性化合物のヒドロホルミル化反応において、選択性が高く、かつ比較的温和な条件でも触媒活性を高く維持し得る新規なビスホスファイトおよび該ビスホスファイトを用いたアルデヒド化合物の製造方法を提供することにある。

課題を解決するための手段

[0004] 本発明は、下記一般式(I)

[0005] [化1]



[0006] (式中、 Ar^1 および Ar^2 はそれぞれ独立して置換基を有していてもよいアリーレン基を表し、 R^1 、 R^2 、 R^7 および R^8 はそれぞれ独立して、置換基を有していてもよいアルキル基、置換基を有していてもよいアリール基もしくは置換基を有していてもよい複素環基を表すか、または R^1 と R^2 および R^7 と R^8 はそれらが結合する酸素原子およびリン原子と一緒に環を形成してもよく、 R^3 、 R^4 、 R^5 および R^6 はそれぞれ独立して水素原子またはアルキル基を表す。ただし、 R^3 および R^4 を有する炭素原子と R^5 および R^6 を有する炭素原子は、共に Ar^1 — Ar^2 結合に対してオルト位に結合する。)

で示されるビスホスファイト[以下、これをビスホスファイト(I)と略称する。]である。

また、本発明は、オレフィン性化合物をビスホスファイト(I)および第8〜10族金属化合物の存在下に一酸化炭素および水素と反応させることによるアルデヒド化合物の製造方法である。

さらに、本発明は、ビスホスファイト(I)および第8〜10族金属化合物を含有する組成物(以下、「触媒組成物」と略称することがある。)である。

発明を実施するための最良の形態

[0007] 上記一般式中、 Ar^1 および Ar^2 がそれぞれ表すアリーレン基としては、例えばフェニレン基、ナフチレン基、アントラシレン基、1, 1'-ビフェニレン基、1, 1'-ビナフチレン基などが挙げられる。かかるアリーレン基は置換基を有していてもよく、該置換基としては、例えばフッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子などのハロゲン原子;メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、1, 1-ジメチルプロピル基、n-ブチル基、イソブチル基、s-ブチル基、t-ブチル基、n-ペンチル基、シクロヘキシル基などの好ましくは炭素数1〜6のアルキル基;メキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、イソプロポキシ基、n-ブトキシ基、イソブトキシ基、s-ブトキシ基、t-ブトキシ基などの好ましくは炭素数1〜4のアルコキシ基などが挙げられる。

[0008] R^1 、 R^2 、 R^7 および R^8 がそれぞれ表すアルキル基としては、炭素数1〜6のアルキル基が好ましく、例えばメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、1, 1-ジメチルプロピル基、n-ブチル基、イソブチル基、s-ブチル基、t-ブチル基、n-ペンチル基、シクロヘキシル基などが挙げられる。かかるアルキル基は置換基を有していてもよく、該置換基としては、例えばフッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子などのハロゲン原子；メキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、イソプロポキシ基、ブトキシ基、イソブトキシ基、s-ブトキシ基、t-ブトキシ基などの好ましくは炭素数1〜4のアルコキシル基；アセチル基、プロピオニル基、ブチリル基、イソブチリル基などの好ましくは炭素数2〜4のアシル基；アセチルオキシ基、プロピオニルオキシ基、ブチリルオキシ基、イソブチリルオキシ基などの好ましくは炭素数2〜4のアシルオキシ基；メキシカルボニル基、エトキシカルボニル基、プロポキシカルボニル基、イソプロポキシカルボニル基、ブトキシカルボニル基、イソブトキシカルボニル基、s-ブトキシカルボニル基、t-ブトキシカルボニル基などの好ましくは炭素数2〜5のアルコキシカルボニル基；カルボキシル基またはその塩；スルホン酸基またはその塩などが挙げられる。

[0009] R^1 、 R^2 、 R^7 および R^8 がそれぞれ表すアリール基としては、炭素数6〜14のアリール基が好ましく、例えばフェニル基、ナフチル基、アントリル基などが挙げられる。複素環基としては、例えば3-ピリジル基、4-ピリジル基、2-キノリル基、4-キノリル基、6-キノリル基、4-ベンゾフリル基、5-ベンゾフリル基などが挙げられる。かかるアリール基および複素環基は置換基を有していてもよく、該置換基としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子などのハロゲン原子；メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、1, 1-ジメチルプロピル基、ブチル基、イソブチル基、s-ブチル基、t-ブチル基、n-ペンチル基、シクロヘキシル基などの好ましくは炭素数1〜6のアルキル基；ジフルオロメチル基、トリフルオロメチル基、1, 1-ジフルオロエチル基、2, 2-ジフルオロエチル基、1-フルオロプロピル基などの好ましくは炭素数1〜3のフルオロアルキル基；メキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、イソプロポキシ基、ブトキシ基、イソブトキシ基、s-ブトキシ基、t-ブトキシ基などの好ましくは炭素数1〜4のアルコキシル基；アセチル基、プロピオニル基、ブチリル基、イソブチリル基などの好ましくは炭素数2〜4のアシル基；アセチルオキシ基、プロピオニルオキシ基、ブチリル

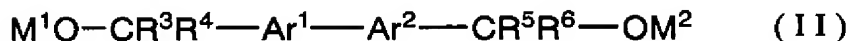
オキシ基、イソブチリルオキシ基などの好ましくは炭素数2〜4のアシルオキシ基；メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基、プロポキシカルボニル基、イソプロポキシカルボニル基、ブトキシカルボニル基、イソブトキシカルボニル基、s-ブトキシカルボニル基、t-ブトキシカルボニル基などの好ましくは炭素数2〜5のアルコキシカルボニル基；カルボキシ基またはその塩；スルホン酸基またはその塩などが挙げられる。

[0010] R^1 と R^2 および R^7 と R^8 がそれらの結合する酸素原子およびリン原子と一緒に環を形成する場合、 R^1 と R^2 または R^7 と R^8 がそれぞれ結合して2価の有機基を形成する。かかる2価の有機基としては、例えば1, 2-エチレン基、1, 1, 2, 2-テトラメチル-1, 2-エチレン基、1, 2-ジフェニル-1, 2-エチレン基、1, 3-プロピレン基、2, 2-ジメチル-1, 3-プロピレン基、1, 1'-ビフェニル-2, 2'-ジイル基、3, 3', 5, 5'-テトラ-t-ブチル-1, 1'-ビフェニル-2, 2'-ジイル基、3, 3'-ジ-t-ブチル-5, 5'-ジメトキシ-1, 1'-ビフェニル-2, 2'-ジイル基などが挙げられる。

[0011] R^3 、 R^4 、 R^5 および R^6 がそれぞれ表すアルキル基としては、例えばメチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基などの炭素数1〜3のアルキル基が好ましく、メチル基がより好ましい。 R^3 および R^4 を有する炭素原子と R^5 および R^6 を有する炭素原子は、共に Ar^1 - Ar^2 結合に対してオルト位に結合する。

本発明のビスホスファイト(I)の製造方法としては、例えば下記一般式(II)

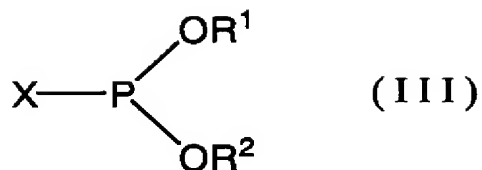
[0012] [化2]



[0013] (式中、 Ar^1 、 Ar^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 および R^6 は前記定義のとおりであり、 M^1 および M^2 は水素原子またはアルカリ金属を表す。)

で示されるジオール化合物[以下、これをジオール化合物(II)と略称する。]と下記一般式(III)

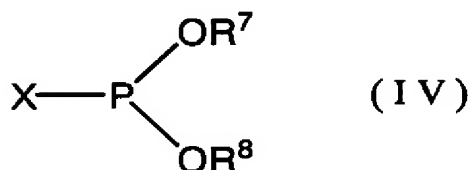
[0014] [化3]



[0015] (式中、 R^1 および R^2 は前記定義のとおりであり、Xは塩素原子、臭素原子またはヨウ素原子を表す。)

で示されるハロゲン化ホスファイト[以下、これをハロゲン化ホスファイト(III)と略称する。]および下記一般式(IV)

[0016] [化4]



[0017] (式中、 R^7 、 R^8 およびXは前記定義のとおりである。)

で示されるハロゲン化ホスファイト[以下、これをハロゲン化ホスファイト(IV)と略称する。かかるハロゲン化ホスファイト(IV)はハロゲン化ホスファイト(III)と同一構造であってもよい。]とを、窒素、アルゴンなどの不活性ガス雰囲気下、溶媒およびジオール化合物(II)における M^1 および／または M^2 が水素原子の場合にはさらに塩基性物質の存在下、同時または順次反応させる方法(以下、「ビスホスファイト製造反応A」と称する。)などが挙げられる[例えば、オルガノメタリクス(Organometallics)、1996年、15巻、p. 835～847参照]。以下、この方法について説明する。

[0018] まず、ビスホスファイト(I)の原料であるジオール化合物(II)、例えば M^1 および M^2 が共に水素原子であり、 R^3 、 R^4 、 R^5 および R^6 が水素原子であるジオール化合物(II)は、例えば1-クロロ-2-メチルベンゼンを水素雰囲気下、水酸化ナトリウム水溶液並びに触媒量のポリエチレングリコールおよびパラジウムカーボンの存在下に90～120℃、405kPaで2～4時間反応させることにより2, 2'-ジメチルビフェニルを得[例えば、テトラヘドロン(Tetrahedron)、1999年、55巻、p. 14763～14768参照]、次

いで、得られた2, 2'-ジメチルビフェニルのアルキル基(メチル基)を共に過マンガン酸カリウムで酸化してカルボン酸に変換し、そして0℃にて水素化アルミニウムリチウムなどで還元する方法(例えば、米国特許第4694109号明細書の実施例1参照)などにより得ることができる。

[0019] M^1 および M^2 が表すアルカリ金属としては、例えばリチウム原子、ナトリウム原子などが挙げられる。 M^1 および M^2 がアルカリ金属であるジオール化合物(II)の製造方法に特に制限はなく、例えば M^1 および M^2 が水素原子であるジオール化合物(II)およびヘキサンやテトラヒドロフランなどの溶媒の存在下、反応温度 $-80\sim 25^\circ\text{C}$ 、常圧下に、水素化ナトリウム、水素化カリウムなどの金属水素化物、またはメチルリチウム、*n*-ブチルリチウムなどのアルキルリチウムなどを、ジオール化合物(II)に対して1.8〜4倍モルの範囲で作用させる方法などが挙げられる。

[0020] また、同じくビスホスファイト(I)の原料であるハロゲン化ホスファイト(III)およびハロゲン化ホスファイト(IV)は、例えば一般式 PX_3 (式中、Xは前記定義のとおりである。)で示される三ハロゲン化リン化合物と一般式 R^1OH 、 R^2OH 、 R^7OH 、 R^8OH (式中、 R^1 、 R^2 、 R^7 、 R^8 は前記定義のとおりである。)で示される各種アルコール類(合計使用量:三ハロゲン化リン化合物に対して好ましくは1.8〜2倍モルの範囲)とを、窒素、アルゴンなどの不活性ガス雰囲気下、必要に応じてトリエチルアミン、ピリジンなどの塩基性物質およびヘキサン、シクロヘキサン、ベンゼン、ジメチルエーテルなどの溶媒の存在下に、反応温度 $-100\sim 100^\circ\text{C}$ 、反応圧力0.05〜3MPaで反応させることにより製造することができる。

[0021] ビスホスファイト(I)を製造する上記の「ビスホスファイト製造反応A」において、ハロゲン化ホスファイト(III)およびハロゲン化ホスファイト(IV)の使用量は、それぞれジオール化合物(II)に対して0.8〜1.2倍モルの範囲であるのが好ましい。但し、ハロゲン化ホスファイト(III)とハロゲン化ホスファイト(IV)が同一構造の場合、それらの総量がジオール化合物(II)に対して1.6〜2.4倍モルの範囲であるのが好ましい。

[0022] ビスホスファイト製造反応Aで使用する溶媒としては、例えばペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、ノナン、デカン、シクロヘキサンなどの飽和脂肪族炭化水素;ベンゼン、トルエン、エチルベンゼン、プロピルベンゼン、*o*-キシレン、*m*-キシレン、*p*-

キシレン、*o*-エチルトルエン、*m*-エチルトルエン、*p*-エチルトルエンなどの芳香族炭化水素；ジエチルエーテル、ジプロピルエーテル、ジイソプロピルエーテル、ブチルメチルエーテル、*t*-ブチルメチルエーテル、ジブチルエーテル、テトラヒドロフラン、テトラヒドロピランなどのエーテルなどが挙げられる。これらは1種を単独で使用してもよいし、2種以上を組み合わせ使用してもよい。溶媒を使用する場合、溶媒の使用量に特に制限はないが、反応混合液全体に対して、通常、1～90質量%の範囲であるのが好ましい。

[0023] ビスホスファイト製造反応Aにおいて、ジオール化合物(II)における M^1 および／または M^2 が水素原子の場合に使用する塩基性物質としては、例えばトリエチルアミン、トリ-*n*-ブチルアミン、トリ-*n*-オクチルアミン、ジエチルイソプロピルアミン、*N*-メチルピロリジン、*N*-メチルピペリジン、*N*-メチルモルホリン、*N*, *N*-ジメチルアニリン、ピリジン、ピコリン、コリジン、ルチジン、キノリンなどの含窒素化合物、炭酸リチウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、炭酸水素リチウム、炭酸水素ナトリウム、炭酸水素カリウムなどのアルカリ金属の炭酸塩または炭酸水素塩などが挙げられる。これらは1種を単独で使用してもよいし、2種以上を組み合わせ使用してもよい。塩基性物質を使用する場合、その使用量は、水素原子である M^1 および M^2 の総量に対して、通常、0.8～3倍モルの範囲であるのが好ましい。

[0024] ビスホスファイト製造反応Aにおける反応温度は、通常、-100～100℃の範囲であり、反応圧力は、通常、0.05～3MPa(ゲージ圧)の範囲である。

[0025] ビスホスファイト製造反応Aにおいて、ジオール化合物(II)、ハロゲン化ホスファイト(III)およびハロゲン化ホスファイト(IV)を反応させる方法に特に制限はなく、例えばジオール化合物(II)を、 M^1 および M^2 が水素原子の場合には塩基性物質の存在下、ハロゲン化ホスファイト(III)およびハロゲン化ホスファイト(IV)に添加する方法、並びにハロゲン化ホスファイト(III)およびハロゲン化ホスファイト(IV)を、塩基性物質の存在下、同時または順次、ジオール化合物(II)に添加する方法などが挙げられる。

[0026] 上記方法により得られた反応混合液からのビスホスファイト(I)の分離・精製は、通常の有機化合物の分離・精製に用いられる方法で実施できる。例えば、反応終了後、反応混合液から副生した塩をろ過により除去した後、ろ液から溶媒を留去し、得ら

れる粗生成物をカラムクロマトグラフィー、蒸留、再結晶などに付すことにより、純度の高いビスホスファイト(I)を得ることができる。

[0027] 次に、オレフィン性化合物をビスホスファイト(I)および第8〜10族金属化合物の存在下に一酸化炭素および水素と反応(ヒドロホルミル化反応)させることによるアルデヒド化合物の製造方法(以下、「反応1」と称する。)について説明する。

[0028] 反応1で使用するオレフィン性化合物は、直鎖状、分岐鎖状または環状のいずれであってもよい。かかるオレフィン性化合物としては、例えばエチレン、プロピレン、1-ブテン、イソブテン、1-ペンテン、1-ヘキセン、1-ヘプテン、1-オクテン、1-ノネン、1, 6-オクタジエン、1, 7-オクタジエン、ビニルシクロヘキセン、シクロオクタジエン、ジシクロペンタジエン、シクロペンテン、シクロヘキセン、1-メチルシクロヘキセン、シクロオクテン、リモネン、アリルアルコール、クロチルアルコール、3-メチル-3-ブテン-1-オール、7-オクテン-1-オール、2, 7-オクタジエン-1-オール、酢酸ビニル、酢酸アリル、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、メタクリル酸メチル、ビニルメチルエーテル、アリルエチルエーテル、5-ヘキセンアミド、アクリロニトリル、7-オクテナール、1-メトキシ-2, 7-オクタジエン、1-エトキシ-2, 7-オクタジエン、1-プロポキシ-2, 7-オクタジエン、1-イソプロポキシ-2, 7-オクタジエン、スチレン、 α -メチルスチレン、 β -メチルスチレン、ジビニルベンゼンなどが挙げられる。

[0029] 第8〜10族金属化合物としては、ロジウム化合物、コバルト化合物、ルテニウム化合物、鉄化合物などが挙げられる。ロジウム化合物としては、例えば $\text{Rh}(\text{acac})(\text{CO})_2$ 、 $\text{RhCl}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2$ 、 $\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3$ 、 $\text{RhBr}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2$ 、 $\text{Rh}_4(\text{CO})_{12}$ 、 $\text{Rh}_6(\text{CO})_{16}$ などが挙げられる。コバルト化合物としては、例えば $\text{HCo}(\text{CO})_3$ 、 $\text{HCo}(\text{CO})_4$ 、 $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ 、 $\text{HCo}_3(\text{CO})_9$ などが挙げられる。ルテニウム化合物としては、例えば $\text{Ru}(\text{CO})_3(\text{PPh}_3)_2$ 、 $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$ 、 $\text{RuCl}_3(\text{PPh}_3)_3$ 、 $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ などが挙げられる。また、鉄化合物としては、例えば $\text{Fe}(\text{CO})_5$ 、 $\text{Fe}(\text{CO})_4\text{PPh}_3$ 、 $\text{Fe}(\text{CO})_4(\text{PPh}_3)_2$ などが挙げられる。これらの化合物の中でも、特に反応1に使用する場合、比較的温和な反応条件を選択し易いロジウム化合物を使用するのが好ましく、 $\text{Rh}(\text{acac})(\text{CO})_2$ を使用するのが特に好ましい。第8〜10族金属化合物の使用量は、反応混合液1リットルあたり、金属原子換算で0.0001〜1000モルの範囲であるのが好ましく、0.0

05〜10モルの範囲であるのがより好ましい。第8〜10族金属化合物の使用量が、反応混合液1リットルあたり0.0001モル未満であると、反応速度が極めて遅くなる傾向にあり、また1000モルを超えてもそれに見合う効果が得られず、触媒コストが増大するのみであり好ましくない。

[0030] 反応1では、ビスホスファイト(I)は1種を単独で用いても2種以上を組み合わせ用いてもよい。かかるビスホスファイト(I)の使用量は、第8〜10族金属化合物中の金属原子に対して、リン原子換算で2〜1000倍モルの範囲であるのが好ましく、4〜500倍モルの範囲であるのがより好ましく、反応速度の観点からは、10〜200倍モルの範囲であるのがさらに好ましい。ビスホスファイト(I)の使用量が第8〜10族金属化合物中の金属原子に対して2倍モル未満の場合、触媒活性種の安定性が損なわれ、また、1000倍モルを超える場合、反応速度が極めて小さくなる傾向にある。

[0031] ビスホスファイト(I)および第8〜10族金属化合物を含有する組成物、すなわち触媒組成物を反応1に使用する際、触媒組成物の調製方法には特に制限はなく、例えば、予めビスホスファイト(I)および第8〜10族金属化合物を、必要に応じて後述する溶媒の存在下に混合して触媒組成物を製造してから反応1用の反応混合液に添加する形態でもよいし、オレフィン性化合物および必要に応じて後述する溶媒からなる混合液に、ビスホスファイト(I)および第8〜10族金属化合物を同時に添加し、反応系内で触媒組成物を得る形態をとってもよい。

[0032] 上記方法により得られる、ビスホスファイト(I)および第8〜10族金属化合物を含有する触媒組成物は、オレフィン性化合物のヒドロホルミル化反応(反応1)において高い触媒活性を発現する。また、この触媒組成物は、ここで説明している反応1(ヒドロホルミル化反応)の触媒としてのみならず、不飽和結合の水素化反応や、炭素-炭素結合形成反応などの触媒として用いることも可能である。

[0033] なお、反応1では、ビスホスファイト(I)を他のリン化合物と組み合わせ使用してもよい。かかる他のリン化合物としては、例えばトリイソプロピルホスフィン、トリ*n*-ブチルホスフィン、トリ*t*-ブチルホスフィン、トリベンジルホスフィン、トリフェニルホスフィン、トリス(*p*-メトキシフェニル)ホスフィン、トリス(*p*-N, N-ジメチルアミノフェニル)ホスフィン、トリス(*p*-フルオロフェニル)ホスフィン、トリ*o*-トルイルホスフィン、トリ*m*-ト

ルイルホスフィン、トリ-p-トルイルホスフィン、トリス(ペンタフルオロフェニル)ホスフィン、ビス(ペンタフルオロフェニル)フェニルホスフィン、ジフェニル(ペンタフルオロフェニル)ホスフィン、メチルジフェニルホスフィン、エチルジフェニルホスフィン、シクロヘキシルジフェニルホスフィン、ジメチルフェニルホスフィン、ジエチルフェニルホスフィン、2-フリルジフェニルホスフィン、2-ピリジルジフェニルホスフィン、4-ピリジルジフェニルホスフィン、m-ジフェニルホスフィノベンゼンスルホン酸またはその金属塩、p-ジフェニルホスフィノ安息香酸またはその金属塩、p-ジフェニルホスフィノフェニルホスホン酸またはその金属塩などのホスフィン; トリエチルホスファイト、トリフェニルホスファイト、トリス(p-メトキシフェニル)ホスファイト、トリス(o-メチルフェニル)ホスファイト、トリス(m-メチルフェニル)ホスファイト、トリス(p-メチルフェニル)ホスファイト、トリス(o-エチルフェニル)ホスファイト、トリス(m-エチルフェニル)ホスファイト、トリス(p-エチルフェニル)ホスファイト、トリス(o-プロピルフェニル)ホスファイト、トリス(m-プロピルフェニル)ホスファイト、トリス(p-プロピルフェニル)ホスファイト、トリス(o-イソプロピルフェニル)ホスファイト、トリス(m-イソプロピルフェニル)ホスファイト、トリス(p-イソプロピルフェニル)ホスファイト、トリス(o-tert-ブチルフェニル)ホスファイト、トリス(p-tert-ブチルフェニル)ホスファイト、トリス(p-トリフルオロメチルフェニル)ホスファイト、トリス(2, 4-ジメチルフェニル)ホスファイト、トリス(2, 4-ジ-tert-ブチルフェニル)ホスファイト、トリス(2-tert-ブチル-4-メチルフェニル)ホスファイトなどのホスファイトなどが挙げられる。かかる他のリン化合物を組み合わせて使用する場合、他のリン化合物の使用量に厳密な意味での制限は無いが、通常、ビスホスファイト(I)に対して5倍モル以下の範囲であるのが好ましく、0.5-3倍モルの範囲であるのがより好ましい。

- [0034] 反応1は溶媒の存在下または不存在下に行なう。かかる溶媒としては、例えばペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、ノナン、デカン、シクロヘキサンなどの飽和脂肪族炭化水素; ベンゼン、トルエン、エチルベンゼン、プロピルベンゼン、ブチルベンゼン、o-キシレン、m-キシレン、p-キシレン、o-エチルトルエン、m-エチルトルエン、p-エチルトルエンなどの芳香族炭化水素; イソプロピルアルコール、イソブチルアルコール、ネオペンチルアルコールなどのアルコール; ジエチルエーテル、ジプロピルエーテル、ブチルメチルエーテル、tert-ブチルメチルエーテル、ジブチルエーテル、エ

チルフェニルエーテル、ジフェニルエーテル、テトラヒドロフラン、1, 4-ジオキサンなどのエーテル;アセトン、エチルメチルケトン、メチルプロピルケトン、ジエチルケトン、エチルプロピルケトン、ジプロピルケトンなどのケトンなどが挙げられる。これらの溶媒は1種を単独で使用してもよいし、2種以上を組み合わせ使用してもよい。溶媒を使用する場合、溶媒の使用量に特に制限はないが、反応混合液全体に対して、通常、1〜90質量%の範囲であるのが好ましい。

[0035] 反応1において、反応系内に導入する一酸化炭素と水素の混合ガスの混合割合は、モル比で、一酸化炭素:水素=10:1〜1:10の範囲であるのが好ましく、2:1〜1:2の範囲であるのがより好ましい。反応圧力は、0.01〜10MPa(ゲージ圧)の範囲であるのが好ましく、0.5〜5MPa(ゲージ圧)の範囲であるのが反応速度の点でより好ましい。反応温度は、40〜150℃の範囲であるのが好ましく、触媒失活を抑制する観点からは、70〜130℃の範囲であるのがより好ましい。反応1は、攪拌型反応槽、液循環型反応槽、ガス循環型反応槽、気泡塔型反応槽などを用いて、連続方式またはバッチ方式で行なうことができる。

[0036] 反応1では、生成するアルデヒド化合物の副反応による高沸化抑制のために、必要に応じて、さらにトリエチルアミン、トリブチルアミン、トリ-n-オクチルアミン、N, N, N', N'-テトラメチル-1, 2-ジアミノエタン、N, N, N', N'-テトラメチル-1, 3-ジアミノプロパン、N, N, N', N'-テトラメチル-1, 4-ジアミノブタン、N, N-ジエチルエタノールアミン、トリエタノールアミン、N-メチルピペリジン、N-メチルピロリジン、N-メチルモルホリン、ピリジン、ピコリン、ルチジン、コリジン、キノリンなどの添加剤を添加することができる。かかる添加剤を添加する場合、その使用量は、第8〜10族金属化合物に対して通常、200〜3000倍モルの範囲であるのが好ましく、800〜2000倍モルの範囲であるのがより好ましい。

[0037] 反応1の実施方法に特に制限はないが、例えば、一酸化炭素と水素の混合ガスの存在下、オレフィン性化合物および必要に応じて上記添加剤を仕込み、所定温度で攪拌しつつ、そこにビスホスファイト(I)および第8〜10族金属化合物と溶媒の混合溶液(触媒組成物)を供給することにより実施することができる。

[0038] 上記方法により得られた反応混合液からのアルデヒド化合物の分離・精製方法に

特に制限はなく、公知の方法により行なうことができる。例えば、反応混合液から溶媒などの低沸点成分を減圧下に留去した後、残留物をさらに蒸留精製することにより、高純度のアルデヒドを取得することができる。また、蒸留分離に先立ち、残留物を蒸発、抽出、吸着などの方法に付すことによって触媒組成物を分離してもよい。分離した触媒組成物は、再度ヒドロホルミル化反応(反応1)に使用することができる。

実施例

[0039] 以下に、実施例により本発明を更に詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例により何ら制限されるものではない。なお、以下の実施例において、特に断りのない限り、ハロゲン化ホスファイト(III)または(IV)並びにビスホスファイト(I)の製造は窒素雰囲気下またはアルゴン雰囲気下で行ない、また、ヒドロホルミル化反応は全て一酸化炭素:水素=1:1(モル比)の混合ガス雰囲気下で行なった。

なお、ビスホスファイト(I)の同定には、 ^1H -NMR分光装置(日本電子株式会社製、GSX-270型)を用いた。そして、ヒドロホルミル化で得られた反応混合液の分析には、ガスクロマトグラフィー(株式会社島津製作所製GC-17A型にJ&W Scientific社製DB-1(60m)を装着)を用いた。ガスクロマトグラフィーによる分析条件:injection temp. 280°C、昇温条件160°C(5分保持)→(10°C/分で昇温)→260°C(20分保持)、detection temp. 280°C

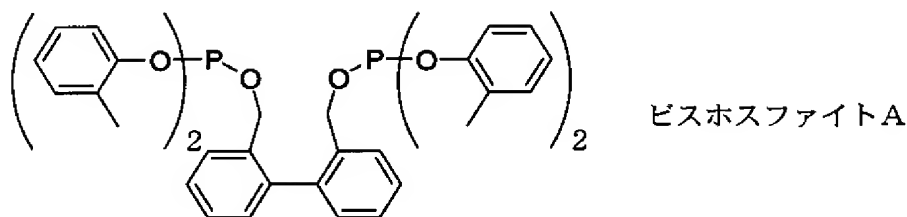
[0040] 実施例1

温度計および滴下ロートを備えた500mLの三口フラスコに、三塩化リン6.6g(100mmol)とテトラヒドロフラン200mLを加え、ピリジン23.7g(300mmol)を加えた。系内を-70°Cに冷却した後、2-メチルフェノール21.6g(200mmol)をテトラヒドロフラン100mLに溶解した溶液を、液温が-70〜-60°Cの範囲に保たれるように滴下した。滴下終了後、約1時間かけて室温に戻し、副生したピリジン塩酸塩をろ過により除去し、ろ液から低沸点成分を減圧下(0.01MPa)に留去することにより、粗ジ(2-メチルフェニル)ホスホクロリダイト29.0gを得た。

続いて、還流管、滴下ロート、温度計および磁気回転子を備えた内容積500mLの三口フラスコに、上記で得られた粗ジ(2-メチルフェニル)ホスホクロリダイト29.0g、ピリジン12.0g(151.7mmol)およびテトラヒドロフラン200mLを加え、攪拌しながら

ら、液温が -75°C ～ -65°C の範囲となるように冷却した。この溶液に、2, 2'-ビフェニルジメタノール10.7g(49.9mmol)を含むテトラヒドロフラン溶液200mLを、液温が -70°C ～ -60°C の範囲に保たれるように1時間かけて滴下し、滴下終了後、同温度でさらに1時間攪拌した。1～2時間かけて液温を室温に戻した後、 50°C ～ 65°C の温度範囲で1時間攪拌した。得られた反応混合液を室温まで放冷し、そこにメタノール2mLを加え、該反応混合液からピリジン塩酸塩をろ過により除去した。ろ液の液量が50mL以下となるように減圧濃縮した。得られた濃縮物にトルエン200mLを加え、ピリジン塩酸塩をろ別した後、ろ液の液量が50mL以下となるように濃縮した。得られた濃縮物をカラムクロマトグラフィー(展開液;ヘキサン/トルエン=30/1～30/10(容積比))により精製した後、濃縮することにより、下記の無色油状のビスホスファイト(以下、ビスホスファイトAと称する。)21.2g[2, 2'-ビフェニルジメタノール基準の収率:60.5%]を得た。

[0041] [化5]



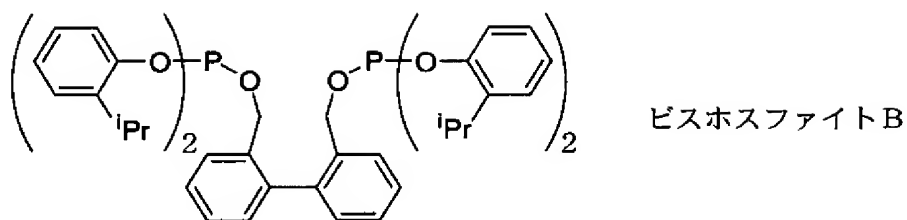
[0042] 以下に、得られたビスホスファイトAの ^1H -NMRデータを示す。

^1H -NMR(270MHz、 $\text{DMSO}-d_6$ 、TMS) δ : 1.93～2.04(m, 12H)、4.88～5.05(m, 4H)、6.76～7.53(m, 24H)

[0043] 実施例2

実施例1において、2-メチルフェノール21.6g(200mmol)の代わりに2-イソプロピルフェノール27.2g(200mmol)を用いた以外は実施例1と同様の操作を行ない、下記の無色油状のビスホスファイト(以下、ビスホスファイトBと称する。)25.2g[2, 2'-ビフェニルジメタノール基準の収率:66.2%]を得た。

[0044] [化6]

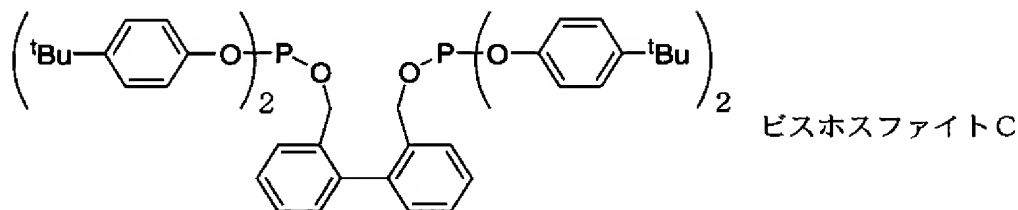
[0045] 以下に、得られたビスホスファイトBの¹H-NMRデータを示す。

¹H-NMR (270MHz, DMSO-d₆, TMS) δ : 0.81~1.10 (m, 24H)、3.96~3.14 (m, 4H)、4.90~5.06 (m, 4H)、6.71~7.61 (m, 24H)

[0046] 実施例3

実施例1において、2-メチルフェノール21.6g (200mmol)の代わりに4-*t*-ブチルフェノール30.0g (200mmol)を用いた以外は実施例1と同様の操作を行ない、下記の無色油状のビスホスファイト(以下、ビスホスファイトCと称する。)19.8g[2, 2'-ビフェニルジメタノール基準の収率:48.7%]を得た。

[0047] [化7]

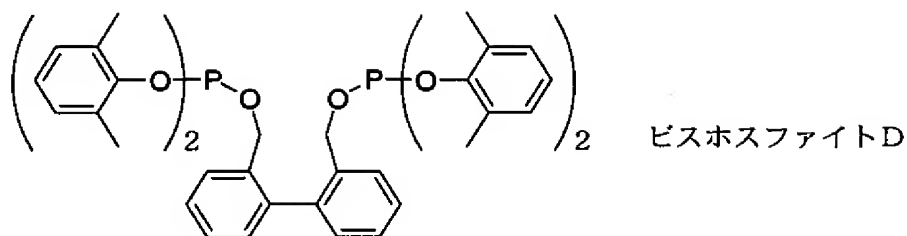
[0048] 以下に、得られたビスホスファイトCの¹H-NMRデータを示す。

¹H-NMR (270MHz, DMSO-d₆, TMS) δ : 1.22 (m, 36H)、4.78~4.93 (m, 4H)、6.78~7.60 (m, 24H)

[0049] 実施例4

実施例1において、2-メチルフェノール21.6g (200mmol)の代わりに2, 6-ジメチルフェノール24.4g (200mmol)を用いた以外は実施例1と同様の操作を行ない、下記の無色油状のビスホスファイト(以下、ビスホスファイトDと称する。)14.1g[2, 2'-ビフェニルジメタノール基準の収率:50.1%]を得た。

[0050] [化8]

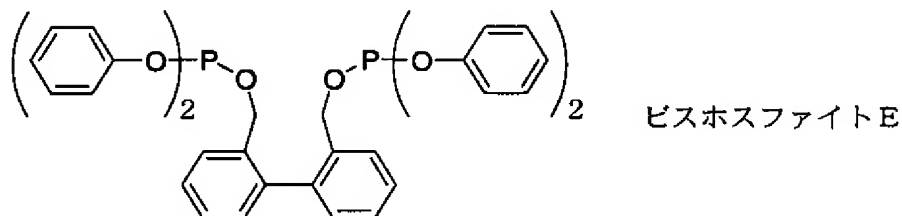
[0051] 以下に、得られたビスホスファイトDの¹H-NMRデータを示す。

¹H-NMR (270MHz, CDCl₃, TMS) δ : 2. 06 (m, 24H)、4. 94～5. 08 (m, 4H)、6. 82～7. 55 (m, 20H)

[0052] 実施例5

実施例1において、2-メチルフェノール21. 6g (200mmol)の代わりにフェノール18. 8g (200mmol)を用いた以外は実施例1と同様の操作を行ない、下記の無色油状のビスホスファイト(以下、ビスホスファイトEと称する。)21. 5g[2, 2'-ビフェニルジメタノール基準の収率:71. 6%]を得た。

[0053] [化9]



[0054] ¹H-NMR (270MHz, DMSO-d₆, TMS) δ : 4. 64～4. 80 (m, 4H)、6. 79～7. 52 (m, 24H)

[0055] 実施例6 <1-オクテンのヒドロホルミル化反応>

磁気回転子を備えた内容積100mLの三口フラスコに、一酸化炭素:水素=1:1(モル比)の混合ガス雰囲気下、Rh(acac)(CO)₂ 15. 5mg(0. 06mmol)、実施例1で得られたビスホスファイトA 21. 6mg(0. 6mmol)およびトルエン100mLを入れ、50℃で30分間攪拌して触媒組成物を調製した。一方、ガス導入口、触媒組成物導入口およびサンプリング口を備えた内容積100mLの電磁攪拌式オートクレーブに、

一酸化炭素：水素＝1：1（モル比）の混合ガス雰囲気下、1-オクテン18.1g（161.6mmol）を仕込み、圧力3.0MPa（ゲージ圧）、内温125℃に設定した。かかるオートクレーブに125℃で先に調製した触媒組成物1.5mLを圧送し、内圧5.0MPa（ゲージ圧）にして1.5時間攪拌した。得られた反応混合液をガスクロマトグラフィーにより分析した結果、1-オクテンの転化率は84.7%であった。オレフィン性化合物がヒドロホルミル化された化合物（以下、単に「アルデヒド化合物」と称する。）の選択率は96.4%[1-ノナナール／2-メチルオクタナール＝69.4／30.6（モル比）]であった。結果を表1に示す。

[0056] 実施例7

実施例6において、ビスホスファイトA421.6mg（0.6mmol）の代わりに実施例2で得られたビスホスファイトB488.9mg（0.6mmol）を用いた以外は実施例6と同様の操作を行なった。結果を表1に示す。

[0057] 実施例8

実施例6において、ビスホスファイトA421.6mg（0.6mmol）の代わりに実施例3で得られたビスホスファイトC522.6mg（0.6mmol）を用いた以外は実施例6と同様の操作を行なった。結果を表1に示す。

[0058] 実施例9

実施例6において、ビスホスファイトA421.6mg（0.6mmol）の代わりに実施例4で得られたビスホスファイトD369.4mg（0.6mmol）を用いた以外は実施例6と同様の操作を行なった。結果を表1に示す。

[0059] 実施例10

実施例6において、ビスホスファイトA421.6mg（0.6mmol）の代わりに実施例5で得られたビスホスファイトE385.5mg（0.6mmol）を用いた以外は実施例6と同様の操作を行なった。結果を表1に示す。

[0060] 比較例1

実施例6において、ビスホスファイトA421.6mg（0.6mmol）の代わりにトリフェニルホスファイト372.3mg（1.2mmol）を用いた以外は実施例6と同様の操作を行なった。結果を表1に示す。

[0061] 比較例2

実施例6においてビスホスファイトA421. 6mg (0. 6mmol)の代わりにトリス(2-tert-ブチル-4-メチル)ホスファイト624. 8mg (1. 2mmol)を用いた以外は実施例6と同様の操作を行なった。結果を表1に示す。

[0062] [表1]

表 1

	1-オクテンの 転化率(%)	アルデヒド化合物の 選択率(%)	1-ノナナール ／2-メチルオクタナール (モル比)
実施例 6	84. 7	96. 4	69. 4／30. 6
実施例 7	82. 3	95. 4	70. 3／29. 7
実施例 8	88. 1	94. 4	67. 3／32. 7
実施例 9	85. 3	94. 1	69. 7／30. 3
実施例 10	88. 5	92. 0	69. 1／30. 9
比較例 1	75. 1	89. 3	57. 0／43. 0
比較例 2	60. 9	88. 3	61. 3／38. 7

[0063] 実施例6～10および比較例1～2の結果より、1-オクテンのヒドロホルミル化反応において、本発明のビスホスファイト(I)および第8～10族金属化合物を含有する触媒組成物を使用した場合、公知のホスファイトおよび第8～10族金属化合物からなる触媒組成物を使用した場合に比べ、相当するアルデヒド化合物を高い転化率で得ることができ、かつ分子末端にホルミル基が付加したアルデヒド化合物を選択性良く得ることができた。

[0064] 実施例11 <1, 6-オクタジエンのヒドロホルミル化反応>

実施例6において、1-オクテン18. 1g (161. 6mmol)およびビスホスファイトA421. 6mg (0. 6mmol)の代わりに1, 6-オクタジエン17. 8g (161. 6mmol)および実施例5で得られたビスホスファイトE385. 5mg (0. 6mmol)を用いた以外は実施例6と同様の操作を行なった。得られた反応混合液をガスクロマトグラフィーにより分析した結果、1, 6-オクタジエンの転化率は84. 7%であった。また、分子末端(1-2位)

の炭素-炭素二重結合がヒドロホルミル化された化合物(以下、末端アルデヒド化合物1と称する。)の選択率は92.3%[7-ノネナール/2-メチル-6-オクテナール=68.5/31.5(モル比)]、分子内部(6-7位)の炭素-炭素二重結合がヒドロホルミル化された化合物(以下、内部アルデヒド化合物1と称する。)の選択率は3.2%であった。

[0065] 比較例3

実施例11において、ビスホスファイトE385.5mg(0.6mmol)の代わりにトリス(2-ブチル-4-メチル)ホスファイト624.8mg(1.2mmol)を用いた以外は実施例11と同様の操作を行なった。得られた反応混合液をガスクロマトグラフィーにより分析した結果、1,6-オクタジエンの転化率は82.3%であった。また、末端アルデヒド化合物1の選択率は81.1%[7-ノネナール/2-メチル-6-オクテナール=58.9/41.1(モル比)]、内部アルデヒド化合物1の選択率は13.2%であった。

[0066] 実施例11および比較例3より、1,6-オクタジエンを原料として本発明のビスホスファイト(I)および第8-10族金属化合物を含有する触媒組成物を用いてヒドロホルミル化反応を行なうと、分子末端にホルミル基が付加した化合物(末端アルデヒド化合物1)の選択率が高まり、さらに分子内部の炭素-炭素二重結合のヒドロホルミル化を抑えることができた。

[0067] 実施例12 <2,7-オクタジエン-1-オールのヒドロホルミル化反応>

実施例6において、1-オクテン18.1g(161.6mmol)およびビスホスファイトA421.6mg(0.6mmol)の代わりに2,7-オクタジエン-1-オール20.4g(161.6mmol)および実施例5で得られたビスホスファイトE385.5mg(0.6mmol)を用いた以外は実施例6と同様の操作を行なった。2,7-オクタジエン-1-オールの転化率は88.1%であった。分子末端(7-8位)の炭素-炭素二重結合がヒドロホルミル化された化合物(以下、末端アルデヒド化合物2と称する。)の選択率は91.0%[9-ヒドロキシ-7-ノネナール/8-ヒドロキシ-2-メチル-6-オクテナール=72.3/27.7(モル比)]、分子内部(2-3位)の炭素-炭素二重結合がヒドロホルミル化された化合物(以下、内部アルデヒド化合物2と称する。)の選択率は4.4%であった。

[0068] 実施例11および12より、本発明のビスホスファイト(I)および第8-10族金属化合

物を含有する触媒組成物を使用すると、1, 6-オクタジエン、2, 7-オクタジエン-1-オールなどを原料とした場合にも、比較的温和な反応条件で、相当するモノアルデヒドを高い転化率で、かつ分子末端の炭素-炭素二重結合がヒドロホルミル化された化合物を選択的に得ることができた。

[0069] 比較例4

実施例12において、ビスホスファイトE385. 5mg (0. 6mmol)の代わりにトリス(2-tert-ブチル-4-メチル)ホスファイト624. 8mg (1. 2mmol)を用いた以外は実施例12と同様の操作を行なった。得られた反応混合液をガスクロマトグラフィーにより分析した結果、2, 7-オクタジエン-1-オールの転化率は85. 3%であった。また、末端アルデヒド化合物2の選択率は79. 3%[9-ヒドロキシ-7-ノネナール/8-ヒドロキシ-2-メチル-6-オクテナール=59. 7/40. 3(モル比)]、内部アルデヒド化合物2の選択率は16. 1%であった。

[0070] 実施例12および比較例4より、2, 7-オクタジエン-1-オールを原料として本発明のビスホスファイト(I)および第8-10族金属化合物を含有する触媒組成物を用いてヒドロホルミル化反応を行なうと、分子末端にホルミル基が付加した化合物(末端アルデヒド化合物2)の選択率が高くなり、さらに分子内部の炭素-炭素二重結合のヒドロホルミル化を抑えることができた。

産業上の利用可能性

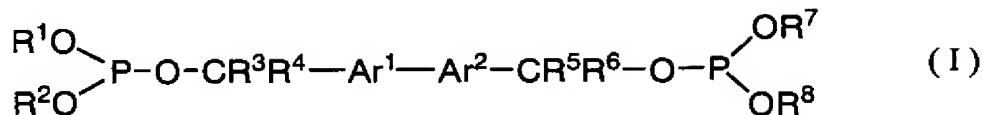
[0071] 本発明によれば、新規なビスホスファイトを得ることができる。

また、該ビスホスファイトおよび第8-10族金属化合物を含有する組成物を用いることにより、オレフィン性化合物をヒドロホルミル化するに際して高い選択性を得ることができ、かつ比較的温和な条件下においても高い触媒活性を発現させることが可能である。

請求の範囲

[1] 下記一般式(I)

[化1]

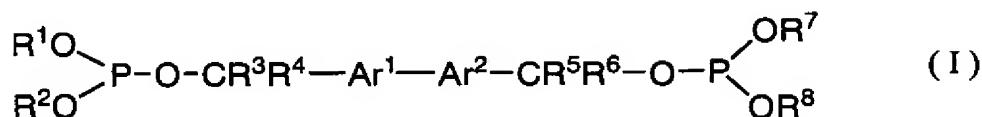


(式中、 Ar^1 および Ar^2 はそれぞれ独立して置換基を有していてもよいアリーレン基を表し、 R^1 、 R^2 、 R^7 および R^8 はそれぞれ独立して、置換基を有していてもよいアルキル基、置換基を有していてもよいアリアル基もしくは置換基を有していてもよい複素環基を表すか、または R^1 と R^2 および R^7 と R^8 はそれらが結合する酸素原子およびリン原子と一緒に環を形成してもよく、 R^3 、 R^4 、 R^5 および R^6 はそれぞれ独立して水素原子またはアルキル基を表す。ただし、 R^3 および R^4 を有する炭素原子と R^5 および R^6 を有する炭素原子は、共に Ar^1 — Ar^2 結合に対してオルト位に結合する。)

で示されるビスホスファイト。

[2] 下記一般式(I)

[化2]

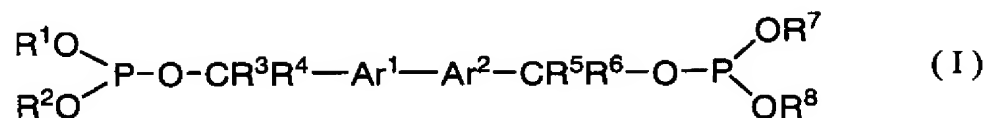


(式中、 Ar^1 および Ar^2 はそれぞれ独立して置換基を有していてもよいアリーレン基を表し、 R^1 、 R^2 、 R^7 および R^8 はそれぞれ独立して、置換基を有していてもよいアルキル基、置換基を有していてもよいアリアル基もしくは置換基を有していてもよい複素環基を表すか、または R^1 と R^2 および R^7 と R^8 はそれらが結合する酸素原子およびリン原子と一緒に環を形成してもよく、 R^3 、 R^4 、 R^5 および R^6 はそれぞれ独立して水素原子またはアルキル基を表す。ただし、 R^3 および R^4 を有する炭素原子と R^5 および R^6 を有する炭素原子は、共に Ar^1 — Ar^2 結合に対してオルト位に結合する。)

で示されるビスホスファイトおよび第8～10族金属化合物を含有する組成物。

[3] オレフィン性化合物を下記一般式(I)

[化3]



(式中、 Ar^1 および Ar^2 はそれぞれ独立して置換基を有していてもよいアリーレン基を表し、 R^1 、 R^2 、 R^7 および R^8 はそれぞれ独立して、置換基を有していてもよいアルキル基、置換基を有していてもよいアリール基もしくは置換基を有していてもよい複素環基を表すか、または R^1 と R^2 および R^7 と R^8 はそれらが結合する酸素原子およびリン原子と一緒に環を形成してもよく、 R^3 、 R^4 、 R^5 および R^6 はそれぞれ独立して水素原子またはアルキル基を表す。ただし、 R^3 および R^4 を有する炭素原子と R^5 および R^6 を有する炭素原子は、共に Ar^1 — Ar^2 結合に対してオルト位に結合する。)

で示されるビスホスファイトおよび第8～10族金属化合物の存在下に一酸化炭素および水素と反応させることによるアルデヒド化合物の製造方法。

[4] 第8～10族金属化合物が $\text{Rh}(\text{acac})(\text{CO})_2$ 、 $\text{RhCl}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2$ 、 $\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3$ 、 $\text{RhBr}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2$ 、 $\text{Rh}_4(\text{CO})_{12}$ 、 $\text{Rh}_6(\text{CO})_{16}$ から選ばれるロジウム化合物である請求項3に記載のアルデヒド化合物の製造方法。

[5] 反応温度が、40～150℃の範囲である請求項4に記載の製造方法。

[6] 第8～10族金属化合物の使用量が、反応混合液1リットル当たり、金属原子換算で0.0001～1000ミリモルの範囲である請求項3～5のいずれか1項に記載のアルデヒド化合物の製造方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/005162

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl.⁷ C07F9/145, B01J31/22, C07C45/50, 47/02, C07F15/00,
19/00//C07B61/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl.⁷ C07F9/145, B01J31/22, C07C45/50, 47/02, C07F15/00,
19/00//C07B61/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2005
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2005 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2005

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

CAPLUS (STN), REGISTRY (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
E, X	US 2004/0199023 A1 (THE DOW CHEMICAL CO.), 07 October, 2004 (07.10.04), Claims; description, Par. Nos. [0027], [0041] to [0042], [0046]; example 7 & WO 2004/094442 A2	1-6
P, X	Chiristofher J. COLBEY et al., Synthesis and Application of a New Bisphosphite Ligand Collection for Asymmetric Hydroformylation of Allyl Cyanide, J.Org.Chem., Vol.69, pages 4031 to 4040, 11 June, 2004 (11.06.04), compound 13	1-6
A	JP 2004-501927 A (Oxeno Olefinchemie GmbH.), 22 January, 2004 (22.01.04), & WO 2002/000670 A1 & US 2003/195368 A1 & EP 1294731 A1 & DE 10031493 A1	1-6



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered
to be of particular relevance
"E" earlier application or patent but published on or after the international
filing date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is
cited to establish the publication date of another citation or other
special reason (as specified)
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P" document published prior to the international filing date but later than the
priority date claimed

"T"

later document published after the international filing date or priority
date and not in conflict with the application but cited to understand
the principle or theory underlying the invention

"X"

document of particular relevance; the claimed invention cannot be
considered novel or cannot be considered to involve an inventive
step when the document is taken alone

"Y"

document of particular relevance; the claimed invention cannot be
considered to involve an inventive step when the document is
combined with one or more other such documents, such combination
being obvious to a person skilled in the art

"&"

document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

14 April, 2005 (14.04.05)

Date of mailing of the international search report

10 May, 2005 (10.05.05)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/005162

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2001-503757 A (DSM N.V.), 21 March, 2001 (21.03.01), & WO 1998/019990 A1 & US 6274773 B1 & EP 83994 A1	1-6
A	JP 10-045776 A (Mitsubishi Chemical Corp.), 17 February, 1998 (17.02.98), & US 5910600 A & DE 19717359 A1	1-6

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl.⁷ C07F9/145, B01J31/22, C07C45/50, 47/02, C07F15/00, 19/00 // C07B61/00

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl.⁷ C07F9/145, B01J31/22, C07C45/50, 47/02, C07F15/00, 19/00 // C07B61/00

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2005年
日本国実用新案登録公報	1996-2005年
日本国登録実用新案公報	1994-2005年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

CAPLUS (STN), REGISTRY (STN)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
E, X	US 2004/0199023 A1 (THE DOW CHEMICAL COMPANY) 2004.10.07, 特許請求の範囲, 明細書段落番号 0027, 0041-0042, 0046, 実施例 7 & WO 2004/094442 A2	1-6
P, X	Chiristofher J. COLBEY, et. al., Synthesis and Application of a New Bisphosphite Ligand Collection for Asymmetric Hydroformylation of Allyl Cyanide, J. Org. Chem., Vol. 69, P. 4031-4040, 2004.06.11, 化合物 13	1-6

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

14.04.2005

国際調査報告の発送日

10.5.2005

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

関 美祝

電話番号 03-3581-1101 内線 3443

4H

9045

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP 2004-501927 A (オクセノ オレフィンヒエミー ゲゼルシャフト ミット ベシュレンクテル ハフツング) 2004.01.22 & WO 2002/000670 A1 & US 2003/195368 A1 & EP 1294731 A1 & DE 10031493 A1	1-6
A	JP 2001-503757 A (ディーエスエム エヌ. プイ.) 2001.03.21 & WO 1998/019990 A1 & US 6274773 B1 & EP 83994 A1	1-6
A	JP 10-045776 A (三菱化学株式会社) 1998.02.17 & US 5910600 A & DE 19717359 A1	1-6